

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭54—6042

| | | | | |
|------------------------|-------|-----------------|---------|----------------------|
| ⑪Int. Cl. ² | 識別記号 | ⑫日本分類 | 庁内整理番号 | ⑬公開 昭和54年(1979)1月17日 |
| C 08 L 23/08 | | 25(1) C 111.213 | 7144-4J | 発明の数 1 |
| C 08 K 9/06 // | | 25(1) A 210.1 | 7016-4J | 審査請求 未請求 |
| C 08 K 5/14 | C A F | 25(1) A 271 | 7016-4J | (全 10 頁) |

⑭シラン処理された酸化アルミニウム充填剤を
含有する硬化性エチレン-アクリル酸アルキ
ル共重合体組成物

⑮特 願 昭53—71586
⑯出 願 昭53(1978)6月15日
優先権主張 ⑰1977年6月16日⑱アメリカ国
(US)⑲807018
⑳1977年6月16日㉑アメリカ国
(US)㉒807019
㉓発 明 者 アマル・アムバル
アメリカ合衆国ニュージャージー
州エディソン・デロレス・ド

ライブ5
㉔発 明 者 ドナルド・リンカン・ショーバ
ー
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州ベレ・ミード・タラ・ドラ
イブ・アール・デー3ボック
ス40(番地なし)
㉕出 願 人 ユニオン・カーバイド・コーポ
レーション
アメリカ合衆国ニューヨーク州
10017ニューヨーク市パーク・
アベニュー270
㉖代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

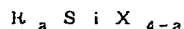
許 請 求 の 範 囲 第 1 項 記 載 の 組 成 物 。

1. 発明の名称

シラン処理された酸化アルミニウム充填剤を
含有する硬化性エチレン-アクリル酸アルキ
ル共重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エチレン-アクリル酸アルキル共重合体と、
次式



(ここでRは低級アルキル、低級アルケニル又は
低級アルキニルよりなる群から選ばれ、Xは1〜
20個の炭素原子を有するアルコキシ基であり、
aは1又は2の整数である)のシランの少なくと
も1種で処理された水和酸化アルミニウムとを
含む電気絶縁被覆用の硬化性組成物。

(2) エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が
≥5〜≤18重量部のアクリル酸エチルを含有す
るエチレン-アクリル酸エチル共重合体である特

3. 発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも1種のシランで処理され
た水和酸化アルミニウム充填剤を含有するエチレ
ン-アクリル酸アルキル共重合体を基材とした電
気絶縁用硬化性組成物に関する。

電線やケーブルに用いられる絶縁組成物は、多
くの場合、硬化性の又は架橋したエチレン重合体
を基材とした組成物から製造される。

米国特許第3,832,326号は、シラン処理さ
れた水和無機充填剤、特に水和酸化アルミニウム
を含有する架橋性のエチレン-酢酸ビニル共重合
体組成物を記載している。これらの共重合体組成
物は、建築物用の配線、電気器具や自動車用の配線
のような電気媒体に改修された耐熱性及び耐燃性
を与えるためにこれらを被覆するのに用いられる。

しかしながら、電気器具や自動車用の配線のよ
うな用途の被覆に用いるためには、絶縁材は、ケ
ーブルが移動性部品に付設される場合があるので

可撓性でなければならない。従来技術のエチレン-酢酸ビニル共重合体を基材とした被覆組成物は、好適な電気器具や自動車用の配線用途に必要な可撓性を持っていない。

また、エチレン共重合体を基材とした組成物を電線やケーブルの電気導体上に絶縁材として首尾よく付設するように加工処理するためには、該組成物の成分を高温で配合し、そして再び高温で電気導体上に押出被覆することが通常必要である。ある種の充填剤がエチレン共重合体を基材とした組成物と組合せて用いられる場合には、硬化性組成物の全体が電気導体上での硬化の前における高温加工処理中にスコッチ（焼け）を受けやすい。事実、スコッチは絶縁組成物の早期硬化である。この早期硬化は、起るとすれば、絶縁組成物が電気導体上に押出される前に及びそれが意図された硬化を受ける前において、該組成物が高められた温度で加工処理されている押出機のパレル又はダイヘッドで通常起る。絶縁組成物が押出機内でスコッチを受けるときには、押出機内の組成物は絶

3

することである。

本発明の他の目的は、電線やケーブル、主として電気器具及び自動車用電線のための可撓性絶縁材を提供することである。

本発明の他の目的は、電線及びケーブル、主に電気器具及び自動車用電線のための耐スコッチ性絶縁材を提供することである。

本発明の他の目的は、電線及びケーブル、主に電気器具及び自動車用電線のための耐挟み性絶縁材を提供することである。

本発明のさらに他の目的は、引張強度、伸び、酸化温度、加工処理及び難燃性特性を保持する電線及びケーブル用の可撓性絶縁材を提供することである。

本発明のこれらの目的及び他の目的は、少なくとも1種のシランで処理された水和酸化アルミニウム充填剤を、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体を基材とした組成物に用いることによつて達成される。

本発明の硬化性組成物は、エチレン-アクリル

5

特開昭54-6042(2)

線材表面の不連続及び粗さ並びに押出物内のゲル粒子により引起される塊又は表面波しわのような形態の欠陥を有しよう。さらに、過度のスコッチは、押出操作全体の休止を必要とするほどに十分な圧力増加を押出機装置に引起すかもしれない。

また、納められた電気器具又は自動車用電線が有する他の重要な特性は、それが耐挟み抵抗性でなければならないということである。このことは、電線がクランプで取り巻かれたときに電線の周りの絶縁材がクランプの挟み力に抵抗しなければならないことを意味する。

ここに、少なくとも1種のシランで処理された水和酸化アルミニウム充填剤を用いるエチレン-アクリル酸アルキル共重合体を基材とした硬化性組成物が従来より入手できる組成物よりも数種の利点、例えば、増大した可撓性及び耐スコッチ性電気絶縁を提供することが見出された。

本発明の目的は、充填剤を配合したエチレン-アクリル酸アルキル共重合体を基材とした組成物を基にした耐スコッチ性の硬化性組成物を提供す

4

成アルキル共重合体と、該エチレン-アクリル酸アルキル共重合体100部につき約80～約400部、好ましくは約100～150部の水和酸化アルミニウムであつて該充填剤100部につき、約0.5～約5.0部、好ましくは約1.0～約3.0部の少なくとも1種のシランで処理されたものとなる。

本発明の他の好ましい具体例は、 $\geq 5 \sim \leq 18$ 重量%のアクリル酸エチルを含有するエチレン-アクリル酸アルキル共重合体と、該エチレン-アクリル酸アルキル共重合体100部につき約80～約400部、好ましくは約100～150部の水和酸化アルミニウムであつて該充填剤100部につき約0.5～約5.0部、好ましくは約1.0～約3.0部の少なくとも1種のシランで処理されたものとなる硬化性組成物を提供することである。

エチレン-アクリル酸アルキル共重合体

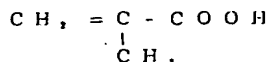
本発明で用いられる共重合体は、エチレン及びアクリル酸アルキルエステルに相当する単位からなる。アクリル酸アルキルエステルとは、本発明

6

のためには、Milton B. Horn 氏著の「Acrylic Resins」p. 15 f (副題「単量体の化学」) に記述のように、下記のアクリル酸のアルキルエステルを意味する。このアクリル酸アルキルエステルには、次式



の非置換アクリル酸及び低級アルキル置換基を有するアクリル酸のような単純な α -置換アクリル酸(例えば次式



のメタクリル酸)の両者のアルキルエステルが含まれる。共重合体を処方するのに好適な特定のアクリル酸エステルはアクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、1-ブチル、2-エチルヘキシル、デシル、ラウリル及びステアリルエステルのようなエステルを包含する。なお、所望ならば、アクリル酸アルキルのアルキル部分は共重合体の形成を実質的に妨害せずそれらの親

7

験圧)を有する。

硬化剤

エチレン重合体は、高エネルギー電子ビームの照射により又は化学的硬化剤の使用により硬化させることができる。

電子ビーム架橋の分野は十分に開発されているので当業者はこの方法に精通している。

化学的硬化剤は、好ましくは有機過酸化物である。本発明に用いることのできる有機過酸化物硬化剤は、組成物のために用いられたい架橋条件下においてエチレン重合体を架橋させるための遊離基を与えることのできる全ての有機過酸化物を包含する。

有機過酸化物は假々に又はそれらの混合物として用いることができる。

また、本発明の組成物に用い得る好ましい有機過酸化物は、一般に、各過酸化物基の各酸素原子が第三炭素原子に直接結合してその残りの原子価がアルキル、シクロアルキル、アリール及びアラールキル基よりなる群から選ばれる炭化水素

9

特開昭54-6042(3)

ましい特性をも低下させないある種の単純な置換基を本発明の範囲から逸脱することなく有し得ることは当業者には自明である。好ましいアルキルエステルは、単純アクリル酸の低級アルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、エチル及びブチル、そしてメタクリル酸メチル、エチル及びブチルである。

好ましい共重合体は、約5〜約40重量%のアクリル酸エチルを含有するエチレン-アクリル酸エチル共重合体である。最も好ましい共重合体は、10〜約20重量%のアクリル酸エチルを含有するエチレン-アクリル酸エチル共重合体である。別の最も好ましい共重合体は、 $\geq 5 \sim \leq 18$ 重量%のアクリル酸エチルを含有するエチレン-アクリル酸エチル共重合体である。

エチレン-アクリル酸アルキル共重合体は、一般に、0.92〜0.94の密度(ASTM D-148-72)におけるような条件による(ASTM 1505 試験法)及び約1〜50 dg/分のメルトリンデックス(ASTM D-1238、44 psi の試

8

基に結合しているようなものとして分類することができる。この種の過酸化物は米特許第2,888,424号に開示されている。本発明の硬化剤組成物に用いることのできる有機過酸化物の例は、下記のを包含する。

過酸化ジ- α -クミル、

2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、

2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルペルオキシ)ヘキサン、

過酸化1-ブチルクミル、

過酸化ジ-1-ブチル、

α , α' -ビス(1-ブチルペルオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、

2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、

1-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート。

さらに、米特許第3,954,907号及び同4,018,852号に開示されているような有機ヒド

10

ロペルオキシドが本発明に使用するのに好適である。また、アリル化合物、例えばシアヌル酸トリアリルのような架橋化合物用架橋助剤（増進剤）も本発明に用いることができる。

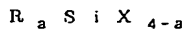
有機過酸化物は、架橋に有効な点で本発明の組成物に用いられる。この量は、組成物中のエチレン重合体の100重量部につき約0.1～8.0部、好ましくは約0.3～5.0部の範囲の有機過酸化物であつてよい。

酸化アルミニウム充填剤

本発明の水和酸化アルミニウム充填剤は、各種の形態及び等級でもつて市場で入手できる。水合酸化アルミニウム充填剤は、0.5～50μmの間の平均粒径を有し得る。耐高の耐燃焼性及び最適な分散性を得るためには一般にこの範囲内にあることが望まれる。

シラン成分

本発明に用いることのできるシランは、下記の式



11

部につき約0.01～約3.0部、好ましくは約0.05～約1.0部の1種又はそれ以上の、エチレン重合体の適当な耐熱性抗酸化剤を有利に含有する。

これらの酸化防止剤は好ましくは立体障害フェノール又はアミンである。このような化合物は、下記のものを含む。

1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、

1,3,5-トリス(3,5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-5-トリアジン-2,4,6-(1H, 3H, 5H)トリオン、

テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、

ジ(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-1-ブチルフェニル)スルフィド。

混合した1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリンも用いることができる。

抗酸化剤は個々に又はそれらの混合物として用

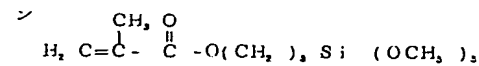
13

(ここでRは低級アルキル、低級アルケニル又は低級アルキニルよりなる群から選ばれ、Xは1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基であり、aは1又は2の整数である)によつて特徴づけられる。用語「低級」とは、本明細書では1～4個の炭素原子を有することをいう。

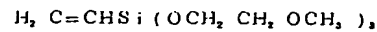
このようなシランの特定の例は、メチルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジメチルジエトキシシラン、アルキルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランを含む。

好ましいシランは下記のものである。

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラ



ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン



酸化防止剤

また、本発明の組成物は、エチレン重合体100

12

いることができる。

補助剤

本発明の組成物は、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体及びシラン処理された酸化アルミニウム充填剤以外に、電気絶縁用の硬化性組成物に通常用いられる種類の他の補助剤を含有することができる。

これらのその他の補助剤は、硬化剤、酸化防止剤、その他の充填剤、流動化剤、発泡系のための核剤、紫外線安定剤、染料及び着色剤、電圧安定剤、金属失活剤、カップリング剤、脂肪酸石けん又はその金属誘導体のような滑剤を含む。このような物質は、絶縁絶縁材の剥離性を改善し、しかして使用者により絶縁材を電線から容易に剥ぎ取らせて添え継ぎを容易にし且つ端末を作るために重要である。満足できる石けんはアルカリ土金属脂肪酸石けんである。好ましい石けんは、ステアリン酸カルシウムである。有用な滑剤の他の例は、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸及びこの目的で用いられるその他の脂肪酸のアル

14

カリ土金属塩及びアルミニウム塩、そしてシリコンオイルなどを包含する。

これらの補助剤は、生成する組成物で意図される効果を与えるような量で用いられる。

また、本発明の組成物は、エチレン-アクリル酸アルキル共重合体と相容性である、即ち物理的に配合し又は混合することができる重合体であつて該エチレン-アクリル酸アルキル共重合体以外のもので増量し又は充填されてもよい。生じる組成物は、その組成物中に存在し得る全重合体中に、生成組成物の総重量を基にして少なくとも30重量%のエチレン-アクリル酸アルキル共重合体を含有すべきである。用いることのできるある種のその他の重合体は、ポリ塩化ビニル及びポリプロピレンを包含する。

用いられる補助剤の総量は、組成物の総重量を基にして0~約60重量%の範囲である。

本発明の成分の全部は、それらを電氣媒体に押出被覆すべき押出装置に導入する前に通常配合される。エチレン-アクリル酸アルキル共重合体と

15

をミルに導入し、重合体がロールの間隙に帯状となるまで蒸餾し、その後、熟りの成分のブレンドを加え、均質混合物が得られるまで混練を続けることによつて製造することができる。この場合にロールは、好ましくは、80℃~150℃の範囲内であつて且つ過酸化物の分解温度より低い温度に保持される。組成物はシート形態でミルから取出され、次いで、その後の加工処理に適した形状、典型的にはダイス状の小片にされる。

本発明の組成物の各種の成分が均質に混合され配合された後、その組成物は本発明の方法により、慣用の押出装置において約120~160℃でさらに加工処理される。

本発明の組成物は、電線又はケーブル或いはその他の基材に押出成形された後、慣用の硬化方法を用いて約 $\geq 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $\geq 215\sim 230^{\circ}\text{C}$ の高められた温度で硬化せしめられる。

下記の例は、本発明を例示するのみで、その範囲の制限として意図するものではない。

例 1 ~ 2

17

その他の所望成分は、熱可塑性プラスチックを均質物体に混合し配合するのに斯界で用いられている任意の技術により配合することができる。

前記したシランと水和酸化アルミニウムは、該酸化アルミニウムの表面上に該シランを緊密に被覆するように配合することができる。しかる後、シラン/充填剤とその他の追加成分が重合体に添加され、そして配合される。配合の完了前に過酸化物を活性化させないように混合中は温度上昇を制御するように注意した。別法として、重合体及び酸化アルミニウム充填剤、そして所望ならばその他の成分のいくつか又は全部を含有するマスターバッチを重合体に添加してもよい。しかしながら、この方法の場合には、シランによる充填剤の優先的被覆を可能ならしめるようにステアリン酸塩の添加を逐し控えることが重要である。シランとステアリン酸塩を同時に導入すると全体の機械的性質の低下を招く。

エチレン-アクリル酸アルキル共重合体が粉末形態で入手できない場合には、組成物は、重合体

16

これらの例の組成物は、成分の全部をパンバリーミキサーで混合することによつて製造した。

組成物の処方を表 I に記載する。

表 I

| | 1 | 2 |
|-------------------------------|------|------|
| エチレン-アクリル酸エチル共重合体(a) | 43.2 | 42.7 |
| 水和酸化アルミニウム | 55.0 | 55.0 |
| ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン | - | 1.5 |
| 酸化防止剤(b) | 0.8 | 0.8 |
| シアマル酸トリアリル | 0.5 | 0.5 |
| 過酸化物(c) | 0.5 | 0.5 |
| | 100 | 100 |

(a) 17~20重量%のアクリル酸エチル、メルトインデックス4.5

(b) 混合した1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン

(c) α , α' -ビス(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン

表 I の組成物を下記の試験方法により要求されるような試験片に加工し、下記の試験に付した。

引張強度及び伸び: ASTM-D412-68

これらの試験の結果を表 II に記載する。

18

これらの結果は、処方物に対するシランの添加が元の引張強度及び伸びを増大させるとともに、加熱老化後の引張強度及び伸びも増大させることを示している。

例 3 ~ 8

これらの例の組成物は、ステアリン酸塩を除く成分の全部をパンバリーミキサーで混合することによつて製造した。成分を均質に混合し、そして樹脂を可塑化した後、その混合物にステアリン酸カルシウムを添加した。ステアリン酸塩を最後に添加して水和酸化アルミニウム充填剤をシランにより優先的に被覆させた。

組成物の処方を表Ⅱに記載する。

| 例 | 元の性質 | | 150℃で1週間 加熱老化後 | |
|---|---------------|------------|-------------------|------------|
| | 引張強度 (psi) | 伸 び (%) | 引張強度 (psi) | 伸 び (%) |
| 1 | 1020 | 160 | 1270 | 183 |
| 2 | 1940 | 200 | 1990 | 203 |

19

20

表 Ⅱ

| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| エチレン-酢酸ビニル共重合体 | | | | | | |
| (1) 28重量%酢酸ビニル; メルトインデックス 20.0 | 4180 | --- | --- | --- | --- | --- |
| (2) 10重量%酢酸ビニル; メルトインデックス 3.0 | --- | 4180 | --- | --- | --- | --- |
| (3) 18重量%酢酸ビニル; メルトインデックス 2.5 | --- | --- | 4180 | --- | --- | --- |
| エチレン-アクリル酸エチル共重合体 | | | | | | |
| (1) 18重量%アクリル酸エチル; メルトインデックス 4.5 | --- | --- | --- | 4213 | --- | --- |
| (2) 18重量%アクリル酸エチル; メルトインデックス 1.5 | --- | --- | --- | --- | 4213 | --- |
| (3) 18重量%アクリル酸エチル; メルトインデックス 21.0 | --- | --- | --- | --- | --- | 4213 |
| 水和酸化アルミニウム | 54.71 | 54.71 | 54.71 | 54.22 | 54.22 | 54.22 |
| ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| ステアリン酸カルシウム | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| 酸化防止剤(a) | 0.85 | 0.85 | 0.85 | 0.85 | 0.85 | 0.85 |
| シアヌル酸トリアル | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 過酸化物(b) | 0.32 | 0.32 | 0.32 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

(a) 重合12-ジヒドロ-2,3,4-トリメチルキノリン、

(b) 1,2-ビス(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン

表Ⅱの組成物を下記の試験方法により要求されるような試験片に加工し、下記の試験に付した。
引張強度及び伸び

ASTM-D412-68

モンサント式レオメーター硬化

この試験方法は、1977年4月19日に発行された米国特許第4,018,852号に十分に記載されている。要略すれば、この特許の第1図が典型的なモンサント式レオメーター曲線を示している。最大硬化レベル（最大架橋密度）は、Hと称される。それはレオメーター試験装置上でのトルクのin-lb数として測定される。Hについての高い値はそれだけ高い架橋密度に対応することを示す。

最大硬化付の90%に達するのに要する時間（分で表わして）はC₁と称される。スコーチ時間S₁は、曲線がその上昇曲線上で10 in-lbのトルク値に達するところの時間（分）で表わされた点として定められる。

一般には、なるべく最大硬化（H）を得ることに興

22

味が広いほどスコーチは少ない。

1%割線モジュラス

ASTM-D882-75B

割線モジュラスが低いほど割線破壊は可換性である。

これらの試験の結果を表Ⅳに記載する。

24

特開昭54-60427
味がある。換言すれば、短いC₁が望ましい。同時に、S₁はできるだけ長いのが望ましい。なぜならば、長いS₁は、評価すべき硬化性組成物が高速で又は高温で加工処理できることを意味するからである。即ち、それだけスコーチがないということである。

ブラベンダースコーチ時間

一定重量の物質が、150℃及び40 R P Mに保持され且つトルク測定が該物質上で連続的に測定できるように適当に適合されたブラベンダーミキサーに加えられる。

物質が135℃に達したときに、ブラベンダープラストグラフレコーダーにより測定されるようなトルクの測定を開始する。トルクはかなりの程度の架橋が起るまで減少し続け、そして起つた時点でトルクの測定値は増大し始める。トルク曲線が零の点を横切る時点において、スコーチは起つたものとみなされる。プラストグラフレコーダーにより画かれたボウル形曲線の幅が分で表わされたスコーチ時間の読みである。この曲線のボウル

23

| 例 | 元の性質 引張強度 (psi) | モンサント式 レオメーター H. (in-lb) (分) | C ₁ (分) | ブラベンダー スコーチ時間 (分) | 架橋樹脂の 割線モジュラス (psi) | 配合物の割 線モジュラス (psi) |
|---|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | | | | | |
| 3 | 2070 | 243 | 118 | 4.9 | 3180 | 12000 |
| 4 | 1990 | 213 | 82 | 5.7 | 9180 | 28400 |
| 5 | 2180 | 267 | 114 | 4.5 | 5370 | 18800 |
| 6 | 2070 | 210 | 100 | 5.7 | 5330 | 12900 |
| 7 | 2130 | 213 | 106 | 5.6 | 5850 | 16200 |
| 8 | 1770 | 203 | 86 | 6.6 | 4650 | 14800 |

25

表 V

| | 9 | 10 | 11 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| エチレン-酢酸ビニル共重合体(a) | 43.65 | - | - |
| エチレン-アクリル酸エチル共重合体(b) | - | 41.85 | 41.85 |
| 水和酸化アルミニウム | 55.00 | 54.40 | 54.40 |
| ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン | 0.50 | 1.50 | 1.50 |
| 酸化防止剤(c) | 0.85 | 0.85 | - |
| ステアリン酸カルシウム | - | 0.90 | 0.90 |
| シアヌル酸トリアリル | - | 0.50 | 0.50 |
| 抗酸化剤(d) | - | - | 0.85 |
| 過酸化物(e) | 0.65 | 0.50 | 0.45 |
| 過酸化物(f) | - | - | 0.19 |
| | 100 | 100 | 100 |

(a) 18重量%酢酸ビニル；メルトインデックス2.5

(b) 17.6重量%アクリル酸エチル；メルトインデックス1.2

(c) 重合1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン

(d) テトラキス〔メタン-3-(3',5'-ジ-1-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン

(e) α , α' -ビス(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン(f) 過酸化ジ- α -クミル

この表のデータは、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-アクリル酸エチル共重合をそれぞれ基材とした両樹脂が匹敵できる引張特性、そしてエチレン-酢酸ビニル共重合体についての僅かに高い伸び、エチレン-アクリル酸エチル共重合体についての僅かに長い硬化時間(C_1)を有することを示している。また、硬化時間は、両重合体系が類似の加工処理特性を有することを示している。鋼線モジュラスは、例5の共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体)及び例6の共重合体(エチレン-アクリル酸エチル共重合体)のいずれも概とんと同等の基材樹脂の鋼線モジュラス値を有するという事実にかかわらず、エチレン-アクリル酸エチル共重合体について一層可撓性処方物が生じることを示している。

例 9 ~ 11

これらの例の組成物は例3~8の方法によつて製造した。

これらの組成物の処方を表Vに記載する。

26

表Vの組成物を下記の試験方法により要求されるような試験片に加工し、下記の試験に付した。引張強度及び伸びASTM-D412-68；ショア-D硬度ASTM-D2240-75；鋼線モジュラスASTM-D882-758；密度ASTM-D1505-68；硬化温度ASTM-D746-73；引張強度及び伸び(加熱老化条件下)；モンサントレオメーター(前記の通り)；フラベンダースコーチ時間(前記の通り)；燃焼試験(記載の通り)。

結果を表VIに記載する。

27

28

表 VII

| 例 | 9 | 10 | 11 |
|-------------|--------|--------|--------|
| 物理的性質 | | | |
| 引張強度 psi | 2,430 | 2,030 | 2,190 |
| 伸び % | 253 | 253 | 220 |
| シヨアD硬度 | 47 | 47 | 49 |
| 割線モジュラス psi | 19,000 | 17,400 | 17,800 |
| 密度 g/cc | 1.406 | 1.398 | 1.419 |
| 熱化温度 °C | -55.0 | -52.0 | -50.5 |

加熱老化

| | |
|--------------|----------------------------|
| 引張強度 psi/伸び% | |
| 7日間、158°C | 2600/220 2260/253 2390/200 |

モンサント式レオメーター

| | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| H (硬化レベル) in-lb | 1116 | 1216 | 1220 |
| S ₁ (スコッチ時間) 分 | 105 | 130 | 138 |
| C ₁ (硬化時間) 分 | 5.65 | 5.15 | 5.55 |
| E (熱劣化因子) = $\frac{H S_1}{C_1 - S_1}$ | 13.65 | 20.52 | 20.19 |

ブラベンダースコッチ時間

| | | | |
|---|-----|-----|-----|
| 分 | 4.1 | 6.0 | 8.2 |
|---|-----|-----|-----|

燃焼試験

| | | | |
|-----------------------------|----|----|----|
| SAE J 878a 自動車 ¹ | 合格 | 合格 | 合格 |
| UL 788 電気器具 ¹ | 合格 | 合格 | 合格 |
| CSA | 合格 | 合格 | 合格 |
| 燃焼試験 | 合格 | 合格 | 合格 |

¹ これらの試験は、0.030 in の総厚を有する18ゲージの樹脂板試片(16本)について行われる。

29

表 VIII

| | 1 2 | 1 3 |
|-----------------------|-------|-------|
| エチレン-アクリル酸エチル共重合体(a) | 41.85 | - |
| エチレン-アクリル酸エチル共重合体(b) | - | 41.85 |
| 水和酸化アルミニウム | 54.40 | 54.40 |
| ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン | 1.50 | 1.50 |
| 酸化防止剤(c) | 0.85 | 0.85 |
| ステアリン酸カルシウム | 0.90 | 0.90 |
| シアヌル酸トリアリル | 0.50 | 0.50 |
| 過酸化物(d) | 0.50 | 0.50 |
| | 100 | 100 |

(a) 20.35重量%アクリル酸エチル、メルトインデックス4.8

(b) 17.60重量%アクリル酸エチル、メルトインデックス1.2

(c) 重合12-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン

(d) α, α'-ビス(1-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン

これらのデータの比較により、エチレン-アクリル酸エチル共重合体系(例10及び11)が優かに低い引張強度及び伸びを有することを除いて、両共重合体系が類似の物理的性質を有することが示される。しかしながら、本発明の組成物(例10及び11)は、低い割線モジュラス値により示されるように大きな可塑性を示している。モンサント式レオメーターのデータ並びにブラベンダースコッチ時間のデータは、本発明の組成物(例10及び11)が耐スコッチ性の点でエチレン-酢酸ビニル共重合体系(例9)よりも優れていることを示している。加熱老化のデータ及び燃焼性のデータは二つの樹脂系の間で匹敵できる。

例12~13

これらの例の組成物は、例3~8の方法で製造した。

組成物の処方を表VIIIに記載する。

更が前述の教示に沿つて可能である。

表Ⅷの組成物を下記のような挟み試験 (SAB J 878a による) に付した。36 in 長さのケーブルを $\frac{1}{8}$ in の鋼製の棒を横切るようにびんと張つて設置し、取り付きの鋼製アンビルの圧移力に付し、そして5 lb/分の割合で力を増大させていく。絶縁材が挟み切られた時点で $\frac{1}{8}$ in の棒が試料の導体と擦れ、そして試験を中止する。直径 0.040 in の導体直径と 0.030 in の絶縁体厚さを有する 18 ゲージ電線について、この試験を合格するのに要する最小抵抗は 16 fl-lb である。

この試験の結果を表Ⅷに記載する。

表 Ⅷ

| 例 | 1 2 | | 1 3 | |
|------------|-------------|--|-------------|--|
| | 1 4 ~ 1 4.5 | | 1 8 ~ 1 8.5 | |
| 挟み抵抗 fl-lb | | | | |

この表のデータから、エチレン-アクリル酸エチル共重合体中に ≤ 18 名のアクリル酸エチルを含有する組成物は、18 名より多いアクリル酸エチルを含有する共重合体よりも挟み抵抗が大きいことがわかる。

明らかなように、本発明のその他の修正及び変

32

代理人の氏名 倉 内 基 弘

同 倉 橋 暎

33